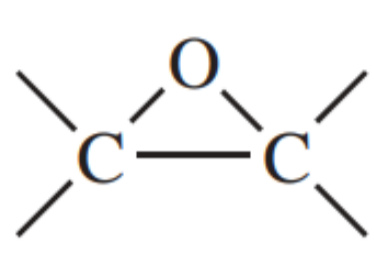


Epoksit

Bir epoksit, eşkenar üçgene yaklaşan üç atomlu bir halka içeren siklik bir eterdir. Bunlar diğer eterlerle karşılaştırıldığında oldukça reaktiftir. Bir epoksitin temel yapısı, bir oksijen atomuna bağlı bir hidrokarbonun iki karbon atomunu içerir. Epoksi yapıştırıcıları, iki yüzeyi birleştirmek için kullanılan çok yönlü bir yapıştırıcı türüdür. Bu yapıştırıcılar, iki bileşeni olan bir sistemden oluşur: reçine ve sertleştirici. Bu iki bileşen karıştırıldığında, kimyasal reaksiyon başlar ve yapıştırıcı hızla sertleşir.



YAPIŞMA MEKANİZMASI

Yapışma Mekanizmaları Üçüncü sertleştirme yöntemine odaklanarak, sıvı yapıştırıcı yüzeylere uygulandıktan ve yakın temas ve ıslanma sağlandıktan sonra, sıvı kütlesi polimerleşerek katı, yüksek molekül ağırlıklı, yük taşıyıcı bir duruma sertleşir. Artık montajın bileşenleri arasında yük transfer eder. Yapışmanın mekanizmaları üç veya dört kategoriye ayrılabilir. Bu incelemede, bir malzemenin diğerine yapışmasını açıklamak için üç mekanizma kullanılacaktır: (1) mekanik kilitleme, (2) elektrostatik çekim ve (3) arayüzey boyunca kimyasal bağların oluşumu. Yapışmanın diğer ucu, arayüzey boyunca doğrudan kovalent kimyasal bağların oluşmasıdır. Bu bağların oldukça güçlü ve dayanıklı olması beklenir, ancak bunlar sadece yapıştırıcının kimyasına değil aynı zamanda alt tabakanın kimyasına da özel dikkat gerektirir. Yapıştırılan yüzeyde ve yapıştırıcı içinde sıkıca bağlı, karşılıklı reaktif kimyasal grupların bulunması gereklidir. Şimdiye kadar, özellikle kovalent bağlantıların olmadığı durumlarda, baskın yapışma mekanizması, yapıştırıcının polar gruplarının yapıştırılan yüzeylerin polar gruplarına olan elektrostatik çekimidir. Bunlar, özellikle hidrojen bağlanması (10–25 kJ/mol) ve Lewis asit-baz etkileşimleri (<80 kJ/mol) de dahil olmak üzere, kalıcı dipollerin etkileşimlerinden kaynaklanan kuvvetlerdir. Polar bağlar, kovalent bağlardan daha düşük bir mukavemetle başarısız olacak ve uygulanan yük daha sonra kovalent bağlara odaklanacaktır. Kısmen kovalent bir yapışma bağının ölçülebilir mekanik dayanıklılığı hala polar kuvvetler tarafından belirlenecektir.



Tarihçe

Tarih Patent literatürü, epoksi bileşiklerinin sentezinin 1890'ların sonlarına kadar keşfedildiğini göstermektedir. 1934 yılında, Almanya'daki I.G. Farbenindustrie AG'den Schlack, aminlerin epoksilerle reaksiyon ürünlerinin hazırlanması için bir patent başvurusunda bulundu, bunlar arasında bisfenol A ve epiklorohidrin bazlı bir epoksi de bulunmaktaydı. Ancak, epoksi reçinelerinin ticari olanakları sadece birkaç yıl sonra, İsviçre'deki DeTrey Frères Co. tarafından ve bağımsız olarak, ABD'deki DeVoe and Reynolds Co. tarafından tanınmıştır. 1936 yılında, DeTrey Frères Co.'dan Pierre Castan, bisfenol A ve epiklorohidrin kullanarak düşük erime noktalı bir epoksi reçine üretti ve ftalik anhidrit ile termoset bir kompozisyon elde etti. Sertleştirilmiş kompozisyonun dış ürünlerinde kullanımı öngörülmüştü, ancak reçinenin pazarlanması için yapılan ilk girişimler başarısız oldu. Patentler, İsviçre'nin Basel kentindeki Ciba AG'ye lisanslanmıştı ve 1946'da ilk epoksi yapıştırıcı, İsviçre Endüstriler Fuarı'nda sergilendi ve dökme reçinelerin numuneleri elektrik endüstrisine sunuldu. İkinci Dünya Savaşı'ndan hemen sonra, DeVoe and Reynolds Co.'dan Sylvan Greenlee, kaplama uygulamaları için yüksek molekül ağırlıklı (MW) bir dizi epoksi reçine kompozisyonunu patenti aldı. Bu reçineler, bisfenol A ve epiklorohidrinin reaksiyonuna dayanıyordu ve Jones-Dabney Co. iştiraki aracılığıyla pazarlandı; bunlar, kuruyan yağ asitleri ile esterleşme yapmak üzere kullanılan polihidroksi eterler olarak alkid tipi epoksi ester kaplamaları üretmek için kullanıldı.

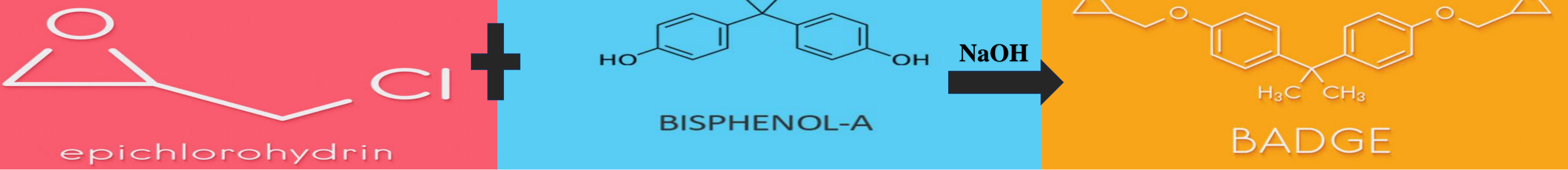


Yüzeyler

Yapıştırıcılar, yalnızca yüzey bağlanması yoluyla işlev görmelidir. Pürüzlü veya gözenekli yüzeyler, aynı boyutlara sahip düz olanlardan daha fazla yüzey alanı sunar ve yapışkan, ahşap veya kağıt gibi gözenekli bir yapıştırılan yüzeyde birkaç yüz nanometre derinliğe ulaşabilir. Bir metal alaşımının iyi tanımlı bir kütleli bileşimi olabilir, ancak yüzeyde muhtemelen hâlâ metalik olan ancak alaşım elementleri veya yüzeyde ayrılmış olan kirlilikler nedeniyle farklı kimyasal bileşime sahip bir bölge olacaktır. Bu bölgenin üstünde, atmosferle reaksiyonla oluşan oksitler ve hidroksitlerin bir tabakası olabilir. Ayrıca, atmosferdeki kirlenmelerle etkileşim sonucu oluşan azot, kükürt ve halojen bileşikleri gibi birçok diğer kirlenici de olacaktır. Son olarak, birkaç kat adsorbe edilmiş su bulunacaktır. Bir metalin yüzeyi ayrıca hadde yağları, kesme yağları, çizim bileşikleri veya korozyon inhibitörleri ile kontamine olabilir. Malzemenin büyük kısmı cam durumunda olabilir, ancak düşük molekül ağırlıklı malzeme ve kirlenicilerin konsantrasyonu nedeniyle yüzey bölgesi oldukça hareketli olabilir. Yapıştırılan yüzeydeki bileşikler, polimerizasyonu katalize edebilir veya engelleyebilir. Yapışkandaki çözücüler, yapıştırılan yüzeyi şişirebilir veya yapıştırılan yüzeyin bazı bölümlerini çözebilir. Yapıştırıcı sadece montajın bir parçası olsa da, kimyası bağlama sürecinde önemli bir rol oynar.

Liquid Epoxy Resins (DGEBA)

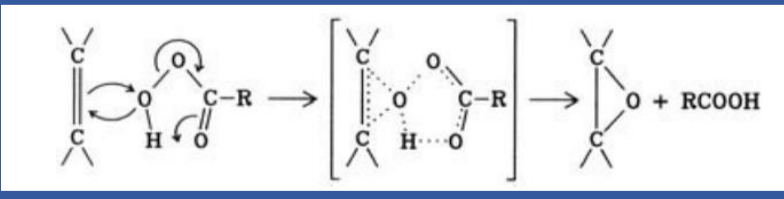
Epoksi reçine teknolojisinde en önemli ara ürün, epiklorohidrin ve bisfenol A'nın reaksiyon ürünüdür. Sıklıkla endüstride sıvı epoksi reçine (LER) olarak adlandırılır ve bu, polimerizasyon derecesi n'nin çok düşük olduğu (n yaklaşık 0.2) ham DGEBA olarak tanımlanabilir. Saf DGEBA, erime noktası 43 °C olan kristal bir katıdır ve epoksi eşdeğer ağırlığı (EEW) 170'tir. Reçinelerin olağanüstü performans özellikleri, bisfenol A kısmı (dayanıklılık, rijitlik ve yüksek sıcaklık performansı), eter bağları (kimyasal direnç) ve hidroksil ve epoksi grupları (yapıştırma özellikleri ve formülasyon esnekliği; geniş bir kimyasal kürlenme ajanı yelpazesi ile reaktivite) tarafından iletilir. LER'ler, düşük viskoziteleri işlemeyi kolaylaştırdığından, kaplamalarda, zemin kaplamalarında ve kompozit formülasyonlarında kullanılır. Sanayi uygulamalarında, epiklorohidrin doğrudan klor ve su ortamında alil klorürün klorhidroksilasyonu ile üretilir. Bisfenol A (erime noktası 153 °C) veya 2,2-bis(p-hidroksifenil)propan, 2 mol fenol ve 1 mol asetonun reaksiyonundan hazırlanır. Bisfenol A esaslı sıvı epoksi reçineleri, epiklorohidrin ve bisfenol A'dan iki aşamalı bir reaksiyon dizisiyle hazırlanır. İlk adım, bisfenol A ve epiklorohidrinin baz katalizli birleşmesidir ve bir klorohidrin verir. Bu adımda kullanılacak bazlar arasında sodyum hidroksit, lityum tuzları ve kuaterner amonyum tuzları bulunur.



Epoksitlerin Üretimi

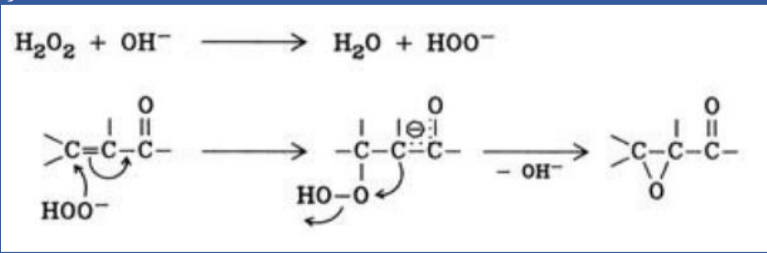
Epoksitler, oksijenin alkenlere eklenmesiyle üretilir. Elektrofilik ajan ya da perkarboksilik asitler, hidrojen peroksit veya hidroperoksit gibi kimyasal olarak bağlı oksijen olabilir.

Perkarboksilik Asitlerle Epoksidasyon
Alkenleri epoksitlere dönüştürmek için mevcut üretim yöntemlerinin en yaygın kullanımı, Prilezhaev (Prileschajew) tepkimesidir. P. D. BARTLETT tarafından önerilen mekanizma genellikle kabul edilir ve bisiklik geçiş durumunu içerir.



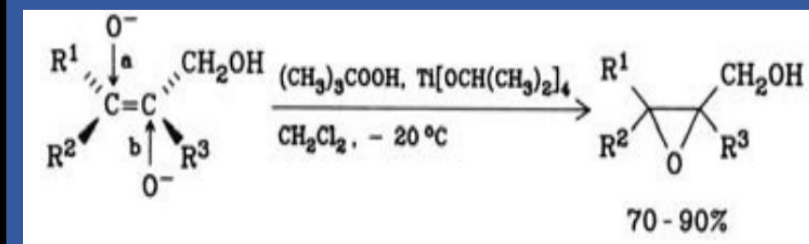
Epoksidasyon ikinci dereceden bir tepkime değildir ve oldukça ekzotermiktir. Elektron bağışlayan gruplar, örneğin çift bağ karbon atomlarında alkil grupları, tepkime hızını büyük ölçüde artırır. Elektron çeken gruplar ise tam ters etkiye sahiptir ve bazen tepkimeleri tamamen durdurabilir. 2-Büten, propene göre önemli ölçüde daha hızlı tepkime verirken, alil klorür daha yavaş reaksiyon verir. Perkarboksilik asitlerin reaktivitesi de elektronik etkilere tabidir. Elektron çeken gruplar, elektrofiliğini artırarak epoksidasyonun tepkime hızını artırır. Tersine, elektron bağışlayan gruplar tepkime hızını azaltır.

Hidrojen Peroksit ile Epoksidasyon
Alkali Hidrojen Peroksit. Elektron çeken substitüanlara sahip olefinler, alkali hidrojen peroksit ile epoksitlenebilir. Aktif epoksitleştirici etken hidroperoksit anyonudur ve bir alfa, beta-doymamış karbonil bileşiğinin epoksitlenmesi için genellikle kabul edilen mekanizma şu şekildedir:



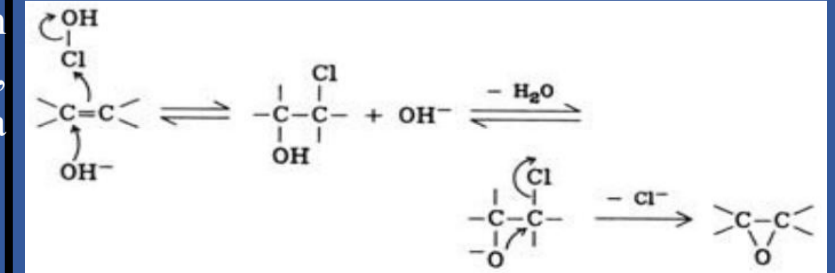
Bu tepkimeler stereoselektiftir ve perkarboksilik asitlerle epoksitleştirmeye kıyasla stereospesifiktir. 3-metil-2-penten-4-onun her iki izomeri alkali hidrojen peroksit ile epoksitlendiğinde sadece bir izomer elde edilir.

Hidroperoksitlerle Epoksidasyon
Hidroperoksitlerle olefinlerin katalitik epoksitlenmesi, asimetrik epoksitlenmenin tanımlanmasından sonra ancak popülerlik kazandı. Bu yöntem sadece alil alkolle sınırlıdır. Güvenilirlik ve kullanım kolaylığına ek olarak, etkili asimetrik indüksiyon ve ürünün öngörülebilirliği avantajına sahiptir. Örneğin, kullanılan dietil tartaratın stereo-kimyasına bağlı olarak reaksiyon aşağıdaki gibi ilerler:



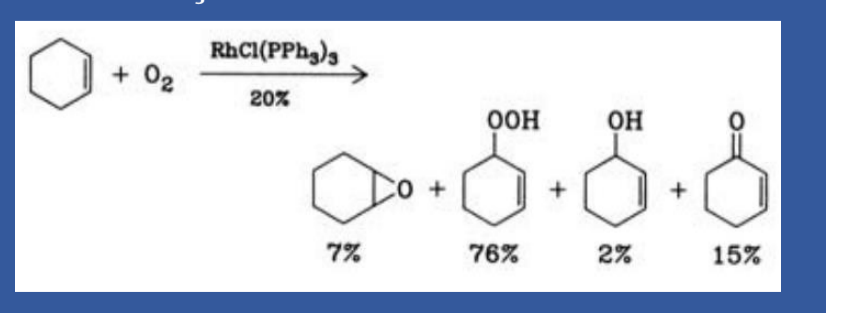
(+) diethyl L-tartrat (doğal izomer) mevcudiyetinde aktif oksijen, "alttan" saldırırken, (-) diethyl D-tartrat (doğal olmayan izomer) mevcudiyetinde "üstten" saldırır. Reaksiyonun optik seçiciliği %90'tır.

Halohidrinlerle Epoksidasyon
Hipo halojenli asitler ve tuzları, elektron açısından fakir çift bağlara sahip olefinlerin epoksidasyonu için uygun etkenlerdir. Oksiranlar aşağıdaki mekanizma doğrultusunda oluşur:



Hipohalojenli asidin olefine eklenmesiyle oluşan trans halo hidrinin bazın varlığında dehidro halojenasyonu, konfigürasyonun invertlenmesiyle bir epoksit verir. Endüstriyel uygulama için tercih edilen reaktif sulu klorürdür. Dehidro halojenasyon reaksiyonu için baz olarak alkali veya alkali toprak hidroksitleri kullanılır. Olefin üzerindeki alkil substitüentler, oksiran oluşum hızını artırır.

Oksijenle Epoksidasyon İşlemi
Şimdiye kadar açıklanan epoksidasyon süreçlerine kıyasla seçicilik ve verim açısından düşüktür. Gerçek oksitleyici madde, bir ara hidroperoksittir. Oksijenle olefinlerin doğrudan oksidasyonu, katalizörün varlığında veya yokluğunda gerçekleştirilebilir. Periyodik tablonun 4B - 6B gruplarından (Mo, V, W, Cr ve Ti gibi) bileşikler katalizör olarak kullanılır ve genellikle yüksek seçicilik ancak düşük aktivite gösterirler. Diğer yandan, 1B, 7B ve 8B gruplarından (Co, Ni, Mn, Cu, Ir, Rh, Pt ve Ru gibi) bileşikler daha aktif olsa da daha az seçiciliktir.



KAYNAKÇA

- Pham, H. Q., & Marks, M. J. (2005). *Epoxy Resins*. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Abbey, K. J., & Zalucha, D. J. (2017). *The Chemistry of Structural Adhesives: Epoxy, Urethane, and Acrylic Adhesives*. *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, 677–708.
- Sienel, G., Rieth, R., & Rowbottom, K. T. (2000). *Epoxides*. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.